

1/9/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001657285

WPI Acc No: 1976-91743X/197649

Heat resistant thermoplastic resin - comprising vinyl ethylene propylene rubber graft copolymer, polycarbonate and mineral oil

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 76041145	B	19761108				197649 B
JP 50109247	A	19750828				197737

Priority Applications (No Type Date): JP 7414690 A 19740204

Abstract (Basic): JP 76041145 B

Compsn. comprises (A) 10-80 pts. wt. resin obtd. by grafting aromatic vinyl cpd. or cyanated vinyl cpd. onto an ethylene-propylene rubber, (B) 90-20 pts. wt. polycarbonate and (C) mineral oil of viscosity-density coefficient <1, an amt. of 0.1-10% of (A) + (B).

Title Terms: HEAT; RESISTANCE; THERMOPLASTIC; RESIN; COMPRISE; VINYL; ETHYLENE; PROPYLENE; RUBBER; GRAFT; COPOLYMER; POLYCARBONATE; MINERAL; OIL

Derwent Class: A17; A23

International Patent Class (Additional): C08K-000/00; C08L-023/16;

C08L-069/00

File Segment: CPI

公開特許公報



特 許 願

昭和49年2月4日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 発明者

住 所 兵庫県尼崎市塚口町1-26-8
氏 名 青 田 功 (ほか3名)

3. 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名 称 (209) 住友化学工業株式会社
代表者 長谷川 周 重

4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地
住友化学工業株式会社内
氏 名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男
電話連絡先 住友化学工業株式会社 TEL 252-7097

方式
審査

①特開昭 50-109247

③公開日 昭50.(1975) 8.28

②特願昭 49-14690

②出願日 昭49.(1974) 2. 4

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号 7333 48

7365 48 6692 48

7016 48

7333 48

⑤日本分類

25(1)D348
25(1)C111.8
25(1)C318
25(1)C178
25(1)C142.18

⑤Int.Cl²

C08L 69/00
C08L 23/16
C08L 25/02
C08L 33/10
C08L 35/04
C08K 5/00//
(C08L 69/00
C08L 23/16

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

エチレンプロピレンゴムまたは/およびエチレンプロピレンゴムに第3成分を導入してなるエチレンプロピレンターポリマー5〜60重量%に芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物並びにメタアクリル酸エステル化合物のうち、少なくとも二群より選ばれたるおのおの一種以上の化合物40〜95重量%をグラフト重合して得られた樹脂10〜80重量%とポリカーボネート樹脂90〜20重量%よりなる樹脂組成物に対して粘度-密度定数/以下の鉱油を0.1〜1.0重量%含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、機械的靱性、とくに耐衝撃性にすぐれ、かつ耐熱性と成形性のバランスがよくとれ、加うるに良好な耐候性を示す熱可塑性樹脂

組成物に関する。

さらに詳しくは、本発明は、エチレンプロピレンゴムまたは/およびエチレンプロピレンゴムに第3成分を導入してなるエチレンプロピレンターポリマーに芳香族化合物ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物、並びにメタアクリル酸エステル化合物のうち少なくとも二群より選ばれたおのおの一種以上の化合物をグラフト重合して得られた樹脂(以下樹脂(A)と略称する。)、ポリカーボネート樹脂、および鉱油とからなる新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

樹脂(A)は、耐候性にすぐれ、良好なる成形性を有するため類似樹脂であるABS樹脂に比較し、屋外用途への適用が期待されている。しかし熱変形温度がABS樹脂などと同じくやや低い欠点を有する。

一方、ポリカーボネート樹脂は耐熱性にすぐれているが、その溶融粘度が高く、成形を行なうのが困難な部品がみられる。

また衝撃強度に関しては、テストピースの厚

み依存性が大であり、通常用いられるASTM-D-256法によると1/8インチバーでは50~100 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ 程度の高い衝撃強度を示すが、1/4インチバーでは10~20 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ と低い衝撃強度しか示さない。これら欠点を改善すべく、従来のポリカーボネート樹脂とポリブタジエン系共重合体とのブレンドが特公昭38-15225号により提案されている。

しかしながら、当該組成物はその組成中にジエン系ゴム成分を有するため耐候性が劣り、かつ衝撃強度も低いものである。(Cycoloy[®] 800なる商品名でマーボンケミカル社より販売されているポリカーボネート樹脂/ABS樹脂ブレンド品のASTM-D-256法による1/4インチバーのノッチ付衝撃強度は8 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ であった。)

さらに、特開昭48-48547号によりアクリロニトリル-エチレンプロピレン系ゴム-スチレン共重合体とポリカーボネート樹脂を配合して成る耐汚染性熱可塑性樹脂組成物が提案されている。

れた組成物の衝撃強度は鉱油を添加していない組成物の衝撃強度と比較して同等もしくは却って低下している。

また、特公昭41-16306号に関してもその実施例から明らかな通り「20℃の切かき衝撃強度」は鉱油を添加しても殆んど変化がみられない。

本発明者らは上記の実情に鑑み、鋭意検討を行なったところ驚くべきことに樹脂(A)、ポリカーボネート樹脂よりなる組成物に鉱油を含有させた組成物の衝撃強度が鉱油を含有しない場合に比較して非常に大きくなることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、エチレンプロピレンゴムまたは/およびエチレンプロピレンゴムに第3成分を導入してなるエチレンプロピレンターポリマー5~60重量%に芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物並びに、メタアクリル酸エステル化合物のうち少なくとも、二群より選ばれたおのおの一種以上の化合物40~95重量

当該熱可塑性樹脂組成物は、特開昭48-48547号公報明細書から明らかな通り、その衝撃強度は、DIN規格によるタインスタット法で測定されたもので、2mm厚みのテストピースでは100~140 $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ と高い値を示す。しかし実験の樹脂部品の使用状態を勘案すると、使用中偶発的もしくは必然的に表面に傷がつく場合が多く、その意味でノッチ付衝撃強度がより実際の性能を示すと考えられる。

本発明者等の知見によると特開昭48-48547号で提案された熱可塑性組成物はASTM-D-256法による1/4インチバーでのノッチ付衝撃強度は必ずしも十分高いものでなく、用途によりては、支障を来す場合がある。

一方ジエン系ゴム質成分をグラフト共重合体のスパインとして含有する熱可塑性樹脂に鉱油を添加することが特公昭41-1551号および特公昭41-16306号により提案されている。特公昭41-1551号は「高価なゴムの一部を安価な油で置換する。」ことを目的としており、得ら

るをグラフト重合して得られた樹脂(A)10~80重量%とポリカーボネート樹脂90~20重量%よりなる樹脂組成物に対し粘着-密度定数以下の鉱油を0.1~10重量%含有してなるすぐれた機械的性質、特に耐衝撃性を有し、かつ耐熱性と成形性のバランスのとれた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

本発明樹脂組成物の製造に使用される樹脂(A)の製法を詳述すれば以下の通りである。

本発明でいうエチレンプロピレンゴムはエチレンおよびプロピレンからなる二成分系(以下BPMという)だけでなく、これに第3成分として、たとえばジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等およびこれらの混合物などを含むエチレンプロピレンターポリマー(以下BPPMという)も含むものである。

エチレンプロピレンゴム中のエチレンとプロ

ビレンのモル比は5:1から1:3の範囲のものが好ましく用いられ、またBPDHの場合の不飽和基の割合は沃素価に換算して4~50の範囲のものが好ましい。

芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロルスチレン、ジメチルスチレンなどがあげられ、スチレンは好ましく用いられる。またシアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが用いられる。メタアクリル酸エステル化合物としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどのエステル化合物があげられ、メチルメタアクリレートが好ましく用いられる。

これらのビニル化合物とゴムとの重量比はその目的に応じて適当な範囲を選ぶことができる。通常ビニル化合物95~40重量%に対しゴム分5~60重量%、好ましくはビニル化合物95~75重量%に対しゴム分5~25重量%が用いられる。

イル、過酸化ラウロイル、過酸化ジターシャリーブチル、過酸化アセチル、ターシャリーブチルペルオキシ安息香酸、過酸化ジクミル、ペルオキシ安息香酸、ペルオキシ酢酸、ターシャリーブチルペルオキシビバレートなどの過酸化物類、アソビスイソブチロニトリルなどのジアソ化合物類が適当である。

上記樹脂(A)とポリカーボネート樹脂のブレンド比率は(A)が10~80重量%、好ましくは20~60重量%、ポリカーボネート樹脂が90~20重量%、好ましくは80~40重量%である。樹脂(A)が10重量%未満の範囲では目的とする衝撃性、成形性の改善が得られず、またポリカーボネート樹脂が20重量%未満の範囲では耐熱性がそこなわれる。

本発明で使用される鉱油は良質の原油を高度に精製分類した粘度-密度定数1以下、好ましくは0.790~0.900の炭化水素油である。(鉱油の粘度-密度定数; 詳細はJ.B.HillおよびH.B.Coats; インダストリアル・アンド・エンジニア

ビニル化合物が芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物との三元グラフト共重合体の場合、それぞれの比は2:1から5:1の重量比に調整される。例えばスチレンとアクリロニトリルの共重合系では70/30~80/20の重量比が最適である。

本発明において用いられる樹脂(A)は塊状重合、乳化重合および溶液重合によって製造することができる。元来エチレンプロピレンゴムはスチレン、アクリロニトリルの上記混合組成からなるモノマーには溶解せず、またエチレンプロピレンゴムの安定な乳化状態が容易に再現できないため、塊状重合または乳化重合によって得られたグラフト共重合体の耐衝撃性は溶液重合によって得られたそれに比べ劣る傾向にあるが、いかなる重合方法で得られたグラフト共重合体であろうとも本発明の目的をそこなうものではない。

グラフト反応用触媒としては通常のラジカル重合触媒が用いられる。たとえば過酸化ベンソ

リングケミストリー 20, 46, 64(1928)を参照。)粘度-密度定数が1より高い値を有する鉱油を使用しても本発明の一つの目的である衝撃強度の向上は得られない。鉱油の含有量は、樹脂(A)とポリカーボネート樹脂の合計量に対し0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。鉱油の含有量が0.1%未満の場合は添加効果が何等みられず、一方、10重量%をこえた場合は引張強度等の有用な機械的性質の低下を招き好ましくない。

前記鉱油は、樹脂(A)の重合中、又は重合終了後、さらには樹脂(A)とポリカーボネート樹脂を混合する際のいずれにおいても添加することが出来る。

本発明熱可塑性樹脂組成物のブレンド法としては、通常のロール、バンバリーミキサー、押出機等公知の方法でブレンドすることが出来る。

ブレンドに際しては、公知の安定剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、染料、充填剤等の添加物を含有させることが出来る。

本発明熱可塑性樹脂組成物の加工方法としては、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形並びに圧縮成形等があげられる。

また、本発明熱可塑性樹脂組成物の用途としては、そのすぐれた耐衝撃性、耐候性並びに耐熱性と成形性のよくとれたバランスにより屋外で用いられる構造材、建材等の用途に好ましく用いられる。

以下に実施例をあげて説明するが、本発明はその主旨をとえない限り、実施例に制限されるものではない。

実施例

炭素価8.5、ムーニー粘度61、プロピレン含有率43重量%、ジエン成分として、エチリデンノルボルネンを含むエチレンプロピレンゴム200部をローヘキサラン2000部および二塩化エチレン1500部に溶解し、アクリロニトリル300部、ステレン700部および過酸化ベンゾイル2.0部を仕込んだ後67℃で10時間、窒素雰囲気600rpmの撹拌下で重合し

た。重合液を大過剰のメタノールと接触させ、析出した沈降物を分離乾燥後19.1%のゴム含量グラフト共重合体を得た。このにして得られた樹脂(A)、またポリカーボネート樹脂としてユービロン®B-2000(三菱瓦斯化学社製)および鉱油(ソニックプロセスオイル®、日本鉱業社製)を第1表に示すそれぞれの割合でヘンセルミキサーにより10分間混合した。混合に際して上記三者の合計100重量部に対し、滑剤としてステアリン酸カルシウム0.5重量部を添加した。

ヘンセルミキサーで混合された樹脂組成物を30mmφ押出機でシリンダー設定温度200~260℃で造粒し、各種物性を測定した。結果を第1表に示した。

アイソットノッチ付衝撃強度および加熱変形温度の測定はASTM法に準拠して行なった。加熱変形温度の際の繊維応力は、18.56kg/cm²である。流動性の測定は島津製作所製高圧式フローテスターを用い温度210℃、荷重

30kg/cm²、ノズル径1.0mm、長さ10mmの条件下で行なった。

比較例

第1表に示した組成物を実施例と同様の方法で調整し、物性を測定した。得られた結果を同表に示した。但し、樹脂(A)のみで、ポリカーボネート樹脂を含有しない場合の造粒時の押出機のシリンダー温度は190~220℃に設定した。

※ 鉱油の粘度-密度定数 ソニックプロセスオイル®P-200:0.804
同R-200:0.836

第1表より比較例の鉱油を含有してない熱可塑性組成物のアイソットノッチ付衝撃強度より実施例の鉱油を3部含有した熱可塑性組成物のアイソットノッチ付衝撃強度が高いことが判る。

第1表：本発明および比較例の熱可塑性組成物の性質

	組 成 (重 量 部)			物 性		
	樹 脂 (A)	ポリカーボネート樹脂	※ 鉱 油	※ アイソットノッチ付 衝撃強度 (1/2インチ-5g-cm)	加熱変形 温 度 (℃)	流 動 性 (×10 ⁸ cm ³ /min)
実 施 例	20	80	3	64	112	1.9
	40	60	ソニック プロセス オイル® P-200	87	103	4.5
	50	50		74	100	5.9
	60	40		50	96	7.5
	50	50	3 (FR-200)	71	101	6.0
比 較 例	20	80	0	42	113	1.8
	40	60	0	32	104	3.7
	60	40	0	15	97	6.5
	100	0	3 ソニック プロセス オイル® P-200	45	83	13

庁内整理番号

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 14 頁
 (2) 委 任 状 1 通
 (3) 出 願 査 詢 求 書 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 ^{イナシシバハカサカ}大阪府茨木市南春日丘7-1-5 /氏 名 ^{アベ ヒロシ}阿部 浩 次住 所 ^{イナシシバハカサカ}千葉県市原市青葉台4-19-1氏 名 ^{イシダ ヒロシ}石田 浩 次住 所 ^{イナシシバハカサカ}千葉県市原市有秋台西1-9氏 名 ^{イシダ ヒロシ}石田 浩 次

⑤2日本分類

⑤1 Int. Cl²

C08L 25/02
 C08L 33/10
 C08L 35/04)
 (C08L 23/16
 C08L 25/02
 C08L 33/10
 C08L 35/04
 C08L 69/00)
 (C08L 25/02
 C08L 69/00
 C08L 23/16
 C08L 33/10
 C08L 35/04)
 (C08L 33/10

庁内整理番号

⑤2日本分類

⑤1 Int. Cl²

C08L 69/00
 C08L 23/16
 C08L 25/02
 C08L 35/04)
 (C08L 35/04
 C08L 69/00
 C08L 23/16
 C08L 25/02
 C08L 33/10)